

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09169720
PUBLICATION DATE : 30-06-97

APPLICATION DATE : 19-12-95
APPLICATION NUMBER : 07330123

APPLICANT : KAO CORP;

INVENTOR : NAGUMO HIROSHI;

INT.CL. : C07C305/14 C07C303/06

TITLE : PRODUCTION OF UNSATURATED ALCOHOL SULFATE SALT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enable selective sulfation of the hydroxyl group in an unsaturated alcohol, as the addition reaction of hydroxyl groups to the unsaturated bond is suppressed by treating the unsaturated alcohol under specific conditions.

SOLUTION: A higher alcohol bearing an unsaturated bond such as palmitoleyl alcohol is sulfated with a sulfating agent, neutralized with a basic substance to produce an unsaturated alcohol sulfat salt represented by the formula: $R'-OSO_3M$ (R' is a 8-22C straight or branched unsaturated hydrocarbon; M is an alkali or alkaline earth metal). At this time, SO_3 gas is used as a sulfating agent, preferably in an amount of 0.8-1.2 equivalent based on the starting higher alcohol to effect the sulfation at 40-80°C. Then, in a substantially non-aqueous system, a neutralizing agent such as an alkanolamine is used to effect neutralization. The sulfation with SO_3 gas is preferably carried out in a gas-liquid contacting thinfilm flow reactor.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

Preparation of unsaturated alcohol sulphate - comprises sulphating unsaturated higher alcohol with sulphur di:oxide gas and neutralising with basic material in non aqueous system.

Patent Number : JP09169720

International patents classification : C07C-305/14 C07C-303/06

• Abstract :

JP09169720 A Preparation of an unsaturated alcohol sulphate of formula R1-OSO₃M (I) comprises sulphating (A) an unsaturated bond containing higher alcohol with sulphur dioxide gas as a sulphating agent and neutralising with a basic material in a non aqueous system. In (I) R1 = 8-22C unsaturated hydrocarbon; M = alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium or alkanol ammonium.

The neutralising agent is preferably alkanol amine, alkali metal alcoholate or alkali metal carbonate. The amount of SO₃ gas is 0.8-1.2 equivalent with respect to higher alcohol having unsaturated bond. The sulphonating is carried out by a gas-liquid contact thin film reactor. The sulphonating is carried out at 40-80 degrees C. (A) is e.g. palmito oleyl alcohol, oleyl alcohol or linoleyl alcohol. The neutralisation is carried out at 40-60 degrees C.

ADVANTAGE - The processes suppresses addition of hydroxy group to the unsaturated bond in the alcohol, selectively and conveniently sulphates only hydroxy groups and provides unsaturated alcohol sulphate of high purity.

In an example, oleyl alcohol having OH value of 206.5 and iodine value of 94 was introduced 2 vol.% SO₂ gas diluted with a dry air in an equivalent ratio of SO₃/oleyl alcohol of 1.05. The mixture was reacted at 55 degrees C. After the gas has separated, the reaction products were added to triethanolamine (TEA) to neutralise. The amount of TEA is 1.5 equivalent per equivalent of the sulphate in the reaction products. The neutralised products were ripened at 80 degrees C for 2 hours freed from the unreacted oleyl alcohol and then subjected to HCl decomposition. The extracts with petroleum ether had OH value of 233.7 and iodine value of 85.0 and contained 3.2% sodium hydroxy stearyl sulphate and 2.1% sulphates as by-products. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : JP09169720 A 19970630 DW1997-36 C07C-305/14 4p * AP: 1995JP-0330123 19951219

Priority n° : 1995JP-0330123 19951219

Covered countries : 1

Publications count : 1

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (KAOS) KAO CORP

• Accession codes :

Accession N° : 1997-389385 [36]

Sec. Acc. n° CPI : C1997-125127

• Derwent codes :

Manual code : CPI: E10-A09A

Derwent Classes : E19

Compound Numbers : 9736-B1901-P

• Update codes :

Basic update code : 1997-36

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169720

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 305/14		7419-4H	C 0 7 C 305/14	
303/06		7419-4H	303/06	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-330123

(22) 出願日 平成7年(1995)12月19日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 河野 潤

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 宮本 茂之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 相澤 一徳

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法

(57) 【要約】

【課題】 不飽和アルコールの不飽和結合への水酸基の付加を抑制し、水酸基のみを選択的、且つ簡便に硫酸化することのできる、高純度不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法の提供。

【解決手段】 不飽和結合を有する高級アルコールをSO₃ガスで硫酸化し、次いで塩基性物質を用いて実質的に非水系で中和することにより不飽和アルコール硫酸エステル塩(1)を得る。

R¹-OSO₃M (1)

(式中、R¹はC₈₋₂₂の不飽和炭化水素基、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又はアルカノールアンモニウムを示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和結合を有する高級アルコールを硫酸化剤で硫酸化し、次いで塩基性物質で中和することにより、一般式（1）



（式中、 R^1 は炭素数8～22の直鎖又は分岐の不飽和炭化水素基を示し、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又はアルカノールアンモニウムを示す。）で表される不飽和アルコール硫酸エステル塩を製造する方法において、硫酸化剤として SO_3 ガスをを用い、実質的に非水系で中和を行うことを特徴とする不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法。

【請求項2】 中和剤が、アルカノールアミン、アルカリ金属アルコラート又はアルカリ金属の炭酸塩である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 SO_3 ガスを原料の不飽和結合を有する高級アルコールに対して0.8～1.2当量倍用いる請求項1又は2記載の製造法。

【請求項4】 SO_3 ガスによる硫酸化を、気液接触薄膜式反応器を用いて行う、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造法。

【請求項5】 硫酸化の反応温度が40～80℃である請求項1～4のいずれか一項に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法に関し、さらに詳しくは、不飽和アルコールの不飽和結合への水酸基の付加反応を抑制し、水酸基を高選択的に硫酸化することのできる不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】不飽和結合を有するアルコール、特に炭素数16及び18といった長鎖アルコールの硫酸エステル塩はその二重結合の存在により、相当する飽和化合物に比べて、極めて良好な水溶性を示し、洗浄性やすすぎ性に優れていることが知られている。

【0003】これまでアルキル鎖に不飽和結合を有するアルコールの硫酸化反応は多数試みられてきた。しかし、用いる硫酸化剤の硫酸化力が強すぎること、反応率を上げるため過剰量の硫酸化剤が必要なこと、また、その不飽和結合の反応性が富んでいることから、硫酸化剤は不飽和結合と水酸基の双方で反応し、得られる反応生成物は複雑な混合物であり、一般に色相の好ましくない製品となり、精製工程が不可欠であった。

【0004】また、不飽和アルコールを硫酸化する際、不飽和結合への反応を抑制しつつ末端水酸基にのみ硫酸化を行うという方法も種々検討されており、例えば硫酸化剤（ SO_3 ）をジオキサン、ピリジン等の適当な有機溶剤で希釈、錯体化し反応性を小さくした硫酸化剤を使用す

る方法、スルホン酸等のマイルドな硫酸化剤を用いる方法、硫酸化剤として SO_3 ガスをを用い原料の不飽和アルコールへ尿素を添加して硫酸化する方法等があり、これらの方法で合成した不飽和アルコール硫酸エステル塩は二重結合を保持し優れた洗浄力を有していることが知られている。しかし硫酸化剤を適当な有機溶剤で希釈、錯体化する方法は、反応溶媒の回収が容易でなく工業化が困難であり、 SO_3 ガスをを用い不飽和アルコールに尿素を添加する方法では、原料不飽和アルコールへの尿素の溶解が困難であり、溶解剤が大量に必要となるといった欠点を有する。

【0005】また、不飽和アルコールを、気液接触薄膜式反応器を用い SO_3 ガスにより硫酸化する方法も知られている、しかし、例えばオレイルアルコールを硫酸化すると、エライジルアルコールへの異性化を起こし、更に二重結合への反応を起こし中和・加水分解によりヒドロキシステアシルスルホサルフェート塩、オレイルスルホサルフェート塩、エライジルスルホサルフェート塩、並びに洗浄力の大幅な低下を招くヒドロキシステアシルスルフェート塩が副生するという欠点を有する。

【0006】従って、本発明の目的は、不飽和アルコールの SO_3 ガスによる硫酸化によって生成する副生成物であるヒドロキシステアシルスルフェートの生成を抑制することのできる、不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法について鋭意検討した結果、硫酸化剤として SO_3 ガスをを用い、実質的に非水系で中和反応を行うことにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち本発明は、不飽和結合を有する高級アルコールを硫酸化剤で硫酸化し、次いで塩基性物質で中和することにより、一般式（1）



（式中、 R^1 は炭素数8～22の直鎖又は分岐の不飽和炭化水素基を示し、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又はアルカノールアンモニウムを示す。）で表される不飽和アルコール硫酸エステル塩を製造する方法において、硫酸化剤として SO_3 ガスをを用い、実質的に非水系で中和を行うことを特徴とする不飽和アルコール硫酸エステル塩の製造法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0010】本発明において、原料として用いられる不飽和結合を有するアルコールとしては、各種油脂中のワックス成分の加水分解や油脂由来の脂肪酸又はそのエステルの水素化反応等により得られる、例えばパルミトオ

レイルアルコール、オレイルアルコール、エイコソニルアルコール、エライジルアルコール、リノレイルアルコール、又はそれらの混合物などが挙げられるが、好ましくはパルミトオレイルアルコール、オレイルアルコール、又はそれらの混合物である。また、不飽和結合を有するアルコールの中に各種飽和アルコールが含まれていても硫酸化反応に支障はない。

【0011】一般式(1)の R^1 で示される不飽和炭化水素基は上記原料の不飽和結合を有するアルコールから水酸基を除いた残基に相当し、好ましくはパルミトオレイルアルコール、オレイルアルコール、又はそれらの混合物から誘導される不飽和炭化水素基である。

【0012】本発明においては、上記のような不飽和結合を有するアルコールを、まず SO_3 ガスにより硫酸化する。硫酸化反応は、バッチ式で行っても、連続式で行っても良いが、気液接触薄膜式反応器を用いて、不飽和結合を有する高級アルコールの薄膜に SO_3 ガスを作用させて連続的に反応を行うのが好ましい。

【0013】本発明で用いられる SO_3 ガスの量は、原料の不飽和アルコールに対して0.8~1.2当量倍が好ましく、0.95~1.05当量倍が更に好ましい。また、 SO_3 ガスは、不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。不活性ガスとしては、価格などの観点から窒素あるいは空気が好ましく用いられる。不活性ガス中の SO_3 の濃度は、工業的な生産性、処理温度の制御、除熱等から0.5~10容量%が好ましく、1~5容量%が更に好ましい。

【0014】本発明において気液接触薄膜式反応器を用いて硫酸化する際の反応温度は理想的な薄膜を形成するために40~80℃が好ましい。40℃より低い温度では硫酸化反応時の硫酸化物の粘度が上昇し、反応の副生成物であるヒドロキシアルキルスルホサルフェート、アルケニルスルホサルフェートの生成量が増加する。また80℃を越えると反応生成物である硫酸エステルの熱分解が起こり、反応率が低下する。また、気液接触薄膜式反応器内の滞留時間は、一般的には数分間が好ましく、更に好ましくは0.5から10分で十分である。

【0015】本発明においては、上記硫酸化反応終了後、実質的に非水系で塩基性物質を用いて中和反応を行うことにより、一般式(1)で表される不飽和アルコール硫酸エステル塩を得る。尚、本発明において、実質的に非水系とは、カールフィッシャー法により測定した反応系内の水分量が1重量%以下であることを意味する。

【0016】本発明において中和反応に用いられる塩基性物質としては、アルカノールアミン、アルカリ金属アルコール、アルカリ金属の炭酸塩等が挙げられ、トリエタノールアミン、ナトリウムメチラート、炭酸ナトリウムが好ましい。これらの塩基性物質は、上記硫酸化に

より得られた硫酸エステルに対して1当量以上用い、塩基性物質過剰で中和反応を行うことが好ましい。尚、塩基性物質過剰量の少ない当量付近での中和の際は、メタノール等の減粘剤を予め添加した中和剤を用いて行えばよい。また、中和反応においては、塩基性物質中に、上記硫酸化反応生成物を添加する必要があり、硫酸化反応生成物中に塩基性物質を添加した場合、硫酸化物が分解し、反応率の低下を起こす。中和反応は40~60℃の温度で行い、中和反応終了後、60~110℃の温度で0.5~3時間熟成することが好ましく、更に好ましくは80~100℃の温度で0.5~2.0時間熟成することが好ましい。この熟成工程も実質的に非水系で行う。

【0017】以上記載の本発明の方法により得られた不飽和アルコール硫酸エステル塩は少量の無機塩等を含んでいるが、用途によってはそのまま使用できる。

【0018】

【発明の効果】本発明の製造法により、不飽和アルコールの不飽和結合への水酸基の付加反応を抑え、水酸基を主に硫酸化し、精製操作なしにそのまま商品用途に供することのできる、高純度の不飽和アルコール硫酸エステル塩を製造することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】実施例1

内径14mmの気液接触薄膜式反応器を用いて、オレイルアルコール(商品名 HD-OCENOL 92/96、ヘンケル社製：水酸基価206.5、ヨウ素価94)に、乾燥空気で希釈した2容量%の SO_3 ガスを、 SO_3 /オレイルアルコールの当量比が1.05になるように導入し、反応温度55℃で硫酸化を行った。得られた反応生成物からガスを分離した後、反応生成物を、反応生成物中の硫酸エステルの1.5倍当量のトリエタノールアミンの中に添加して実質的に非水系で中和し、80℃/2時間の熟成を行った。得られた中和物から未反応オレイルアルコールを除き塩酸分解を行い、得られた石油エーテル抽出物について水酸基価(OH V)、ヨウ素価(IV)、副生するヒドロキシステアシルアルコール含量の測定を行い、ヒドロキシステアシルサルフェートNaに換算した。また、中和物の酸分析を行い、分解後に存在するスルホン酸基を酸性エプトン法で求め副生するヒドロキシステアシルスルホサルフェートNa及びオレイル/エライジルスルホサルフェートNaの混合物の生成量に換算した。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

OHV	IV	IV残存率 (%)	ヒドロキシステアリ ルサルフェートNa (%)	副生物のサル フェート塩 ^{*1} (%)
233.7	85.0	90.4	3.2	2.1

注)

*1: ヒドロキシステアリンルサルフェートNa及びオレイル/エラ

【0022】比較例1 イジルスルホサルフェートNaの混合物以下の率でも同じ、80℃/2時間の加水分解を行い、実施例1と同様に分析を行った。結果を表2に示す。

実施例1で用いたものと同様のオレイルアルコールを原料とし、実施例1と同様の反応条件で硫酸化を行った。得られた反応生成物からガスを分離した後、苛性ソーダ

【0023】
【表2】

OHV	IV	IV残存率 (%)	ヒドロキシステアリ ルサルフェートNa (%)	副生物のサル フェート塩 (%)
245.1	73.8	78.5	22.5	14.7

【0024】実施例2
実施例1で用いたものと同様のオレイルアルコールを原料とし、実施例1と同様の反応条件で硫酸化を行った。得られた反応生成物からガスを分離した後、反応生成物を、反応生成物中の硫酸エステル¹の1.02倍当量のトリエタノールアミン（メタノール20重量%添加）の中に添加

して実質的に非水系で中和し、80℃/2時間の熟成を行い、実施例1と同様に分析を行った。結果を表3に示す。

【0025】
【表3】

OHV	IV	IV残存率 (%)	ヒドロキシステアリ ルサルフェートNa (%)	副生物のサル フェート塩 (%)
206.9	63.4	67.4	3.0	10.7

【0026】実施例3
実施例1で用いたものと同様のオレイルアルコールを原料とし、実施例1と同様の反応条件で硫酸化を行った。得られた反応生成物からガスを分離した後、反応生成物を、反応生成物中の硫酸エステル¹の1.02倍当量の8%ナ

トリウムメチラートメタノール溶液の中に添加して実質的に非水系で中和し、80℃/2時間の熟成を行い、実施例1と同様に分析を行った。結果を表4に示す。

【0027】
【表4】

OHV	IV	IV残存率 (%)	ヒドロキシステアリ ルサルフェートNa (%)	副生物のサル フェート塩 (%)
224.3	57.4	61.0	8.3	16.4

フロントページの続き

(72)発明者 南雲 博
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内